

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

08.1.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月 2日

出願番号
Application Number: 特願2003-099684
[ST. 10/C]: [JP 2003-099684]

出願人
Applicant(s): 日本板硝子株式会社

REC'D 27 FEB 2004

WIPO

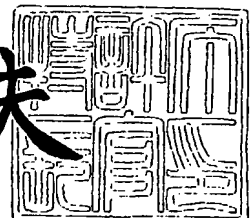
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3009022

【書類名】 特許願

【整理番号】 03P089

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 小路谷 将範

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 小用 広隆

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 常友 啓司

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100069084

【弁理士】

【氏名又は名称】 大野 精市

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 4208

【出願日】 平成15年 1月10日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012298

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706787

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レーザ加工用ガラス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

レーザ光の吸収によって誘起されるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザ加工に用いるレーザ加工用ガラスにおいて、次式に示す陽イオン場強度の含有陽イオン全体に対する平均値 f_m が 1.35 以下であることを特徴とするレーザ加工用ガラス。

【数 1】

$$f_m = (\sum x_i C_i Z_i / (r_i + r_0)^2) / \sum x_i C_i$$

(ここで、 x_i はガラス中に含まれる陽イオン i を含有する酸化物のモル分率、 C_i はそれぞれの酸化物の組成式あたりに含まれる陽イオン i の数、 Z_i は陽イオン i の価数、 r_i 、 r_0 はそれぞれ、陽イオン i および酸化物イオンのイオン半径をオングストローム単位で表したときの数値である。ただし、 i はアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンを含まない)

【請求項 2】

レーザ光の吸収によって誘起されるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザ加工に用いるレーザ加工用ガラスにおいて、次式に示す陽イオンと酸化物イオンとの間の単結合強度の含有酸化物全体に対する平均値 F_m が $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($95 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) 以下であることを特徴とするレーザ加工用ガラス。

$$F_m = \sum x_j C_j E_{dj} / \sum x_j C_j N_j$$

(ここで、 x_j はガラス中に含まれる酸化物 j のモル分率、 C_j はそれぞれの酸化物 j の組成式あたりに含まれる陽イオンの数、 E_{dj} は陽イオンの数を 1 として酸化物 j を表したときの酸化物の解離エネルギー、 N_j は酸化物 j における陽イオンの酸化物イオン配位数である。ただし、 j はアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物を含まない)

【請求項 3】

前記単結合強度の平均値と当該ガラスの吸収係数とを同じ単位で表したとき、

前記単結合強度の平均値を当該ガラスの吸収係数で除した値が0.13以下であることを特徴とする請求項2に記載のレーザ加工用ガラス。

【請求項4】

レーザ光の吸収によって誘起されるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザ加工に用いるレーザ加工用ガラスにおいて、その組成が SiO_2 、 TiO_2 、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物からなり、かつガラス網目構造形成単位である SiO_4 ユニット1個あたりの $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数が0.4以上であることを特徴とするレーザ加工用ガラス。

【請求項5】

レーザ光の吸収によって誘起されるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザ加工に用いるレーザ加工用ガラスにおいて、その組成が SiO_2 、 TiO_2 、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物からなり、ガラス中に含まれるO、SiおよびTiのモル分率をそれぞれ M_0 、 M_{Si} 、 M_{Ti} とし、Tiを含まない場合のガラス構造における架橋酸素数と非架橋酸素数をそれぞれ N_{BO}^{I} および $N_{\text{NBO}}^{\text{I}}$ とすると、前記架橋酸素数 N_{BO}^{I} および非架橋酸素数 $N_{\text{NBO}}^{\text{I}}$ とガラスの吸収係数 α (単位: cm^{-1}) との関係が、

$$N_{\text{BO}}^{\text{I}} / \alpha \leq 1.1 \times 10^{-6} \text{ cm} \quad (\text{ただし、} M_{\text{Si}} N_{\text{NBO}}^{\text{I}} - 2 M_{\text{Ti}} > 0 \text{ のとき})$$

$N_{\text{BO}} / \alpha \leq 1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}$ (ただし、 $M_{\text{Si}} N_{\text{NBO}}^{\text{I}} - 2 M_{\text{Ti}} \leq 0$ のとき)であることを特徴とするレーザ加工用ガラス。ただし、 N_{BO} は、Ti導入後もなお2個のSiを架橋している SiO_4 ユニット1個あたりの酸素の数である。

【請求項6】

レーザ光の吸収によって誘起されるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザ加工に用いるレーザ加工用ガラスにおいて、ガラスの組成が次の条件を満たすことを特徴とするレーザ加工用ガラス。

$$40 \leq (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3) \leq 70 \text{ モル\%}$$

$$5 \leq (\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \leq 45 \text{ モル\%、ただし、} \text{TiO}_2 \geq 1 \text{ モル\%}$$

$$5 \leq (\text{アルカリ金属酸化物の和} + \text{アルカリ土類金属酸化物の和}) \leq 40 \text{ モル\%}$$

【請求項 7】

レーザ光の吸収によって誘起されるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザ加工に用いるレーザ加工用ガラスにおいて、ガラスの組成が次の条件を満たすことを特徴とするレーザ加工用ガラス。

$$45 \leq \text{SiO}_2 \leq 60 \text{ モル\%}$$

$$10 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20 \text{ モル\%}$$

$$1 \leq \text{TiO}_2 \leq 20 \text{ モル\%}$$

$$10 \leq \text{MgO} \leq 25 \text{ モル\%}$$

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、レーザ光照射によるガラスのレーザ加工に関し、特にレーザ加工に適したガラスの組成に関する。

【0002】**【従来の技術】**

ナノ秒台以下のパルス幅を持つレーザ光を固体物質に照射すると、強い発光、衝撃音とともに分解物が蒸散する。この現象は光アブレーション、レーザアブレーション、あるいは単にアブレーションと呼ばれ、近年では、ガラス、セラミックス等の無機固体、金属、高分子等の有機物の微細加工に広く利用されている。

【0003】

アブレーションを利用した加工は、極めて短いレーザ照射時間、すなわちレーザのパルス幅の時間程度内に行われる。この結果、炭酸ガスレーザなどの連続発振赤外光レーザを用いた熱処理加工と比較し、加工部周辺の熱的損傷が抑えられ、熱的損傷層の少ない精密かつ微細な材料加工が可能となる。

【0004】

加工材料中の熱拡散が起こる前にレーザ光照射が終了する超短パルスレーザ（フェムト秒レーザ）は、特に精密加工に適している。しかし、現状では、レーザ装置、その他光学系の取り扱いの簡便さなどから、エキシマレーザなど、パルス幅が数ナノ秒～数十ナノ秒程度の紫外光レーザの利用が一般的である。紫外光は

1 光子あたりのエネルギーが大きく、特に、光子エネルギーが物質中の原子間、イオン間、分子間の化学結合エネルギー以上であれば、その化学結合を切断し得る。このため、紫外光レーザーはアブレーションによる材料加工用として適している。

【0005】

上記から明らかなように、アブレーションを利用した「材料加工のし易さ」は、利用するレーザーの特性、例えば、パルス幅、波長、1パルスあたりのレーザーパワー等の条件に依存する。もちろん利用するレーザーの特性として要求される条件はできるだけ緩いことが望ましい。例えば、加工に必要なレーザーパワーが小さければ、レーザー装置の選択肢が増え、装置コストも下がるので、精度の高い微細加工製品をより簡便に低コストで提供することが可能となる。

【0006】

このようなレーザー加工のし易さは、加工する材料が有する物性に依存する。透明媒体であるガラスは、特に光学的用途に適した材料であるが、その他様々な用途への応用も含め、微細加工に対する潜在的なニーズは強いと考えられる。レーザー加工に適したガラス、すなわち、レーザー加工しきい値が低く、加工時にクラックが発生しにくいといった特徴を持つガラスとして、イオン交換により銀が内部に導入されたガラスが知られている（例えば、特許文献1 参照）。

【0007】

このようなイオン交換法によって作製されたイオン交換ガラスでは、ガラス表面近傍のアルカリ金属が銀イオンと交換され、導入された銀イオンは最終的に金属銀、銀イオン、あるいは銀コロイド等の形でガラス表面に固定される。したがって、イオン交換ガラスの加工に紫外光レーザーを用いた場合、ガラス表面のこれら銀に関連した吸収源が紫外光を吸収し、周辺の急激な温度上昇による材料蒸発、あるいは化学結合の切断といった光化学反応が引き起こされる。この結果、比較的低いレーザーパワー条件下でもアブレーションによる材料加工を行うことができる。

【0008】

【特許文献1】

特開平 11-217237 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記イオン交換ガラスはガラス表面の加工には適していたものの、さらにレーザ加工に適したガラスを提供するためには次のような二つの課題がある。

【0010】

第一の課題は、貫通穴あけのようなガラス内部に至る加工が難しいことである。銀のイオン交換を行ったガラスにおいては、銀イオンをガラス表面から拡散させるため、銀はガラス内部まで浸透せず、紫外光を吸収する銀に関連した中心がガラス表面近傍に集中して存在する。このため有効なレーザ加工領域がガラス表面近傍に限られるという問題がある。したがって、ガラスに貫通穴を開けるなどといったガラス内部に及ぶレーザによる微細加工は、依然として困難である。

【0011】

このようなガラス内部に及ぶレーザ加工を可能にするには、ガラス体を形成した後の処理ではなく、ガラス組成そのものをレーザ加工しやすいものにし、その組成を有する均質なガラスを開発する必要がある。しかしながら、そのようなガラス組成を得る指針が明らかでない、という本質的な問題点があった。

【0012】

第二の課題は、イオン交換に供する母ガラスとしては、一般に、銀イオンと交換しやすいアルカリ金属イオンを多量に含むガラスを用いねばならないということである。作製にかかるコストを考慮すると、イオン交換処理はできるだけ短時間で行えることが望ましい。このため、この組成的制約を回避することは、現実には難しい。したがって、イオン交換処理が必要である限り、電気回路基板用途などとして需要の高い無アルカリガラス、低熱膨張ガラスをレーザ加工用ガラスとして提供することは困難と言える。

【0013】

さらに、熱膨張係数の小さいレーザ加工用ガラスも要望されている。つまり、レーザ加工の際、フェムト秒レーザを加工用レーザ光源として用いない限り、レ

ーザ照射部は高温となる。したがって、ガラスの熱膨張係数が大きければ、レーザー照射部とその周辺の熱膨張差に起因する加工部の変形、破壊等により、高い加工寸法精度が得られ難くなる。さらに、光学素子など、レーザー加工用ガラスの用途とされるデバイスは、温度変化による体積変化の小さいことが必要とされている。

【0014】

本発明の目的は、ガラス表面近傍のみならず、ガラス内部に至るレーザー加工が容易なレーザー加工用ガラスを提供することにある。また、本発明の他の目的は、ガラス内部に至るレーザー加工が容易であると共に、熱膨張係数の低いレーザー加工用ガラスを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

レーザー光の吸収によって誘起されるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザー加工に用いる本発明のレーザー加工用ガラスは、次式に示す陽イオン場強度の含有陽イオン全体に対する平均値 f_m が 1.35 以下であることが望ましい。

【数1】

$$f_m = (\sum x_i C_i Z_i / (r_i + r_0)^2) / \sum x_i C_i$$

(ここで、 x_i はガラス中に含まれる陽イオン i を含有する酸化物のモル分率、 C_i はそれぞれの酸化物の組成式あたりに含まれる陽イオン i の数、 Z_i は陽イオン i の価数、 r_i 、 r_0 はそれぞれ、陽イオン i および酸化物イオンのイオン半径をオングストローム単位で表したときの数値である。ただし、 i はアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンを含まない)

【0016】

また、次式に示す陽イオンと酸化物イオンとの間の単結合強度の含有酸化物全体に対する平均値 F_m が $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($95 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) 以下であることが好ましい。

$$F_m = \sum x_j C_j E_{dj} / \sum x_j C_j N_j$$

(ここで、 x_j はガラス中に含まれる酸化物 j のモル分率、 C_j はそれぞれの酸化物 j の組成式あたりに含まれる陽イオンの数、 E_{dj} は陽イオンの数を 1 として酸

化物 j を表したときの酸化物の解離エネルギー、 N_j は酸化物 j における陽イオンの酸化物イオン配位数である。ただし、 j はアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物を含まない)

【0017】

このような条件のガラスでは、ガラス構成イオン間の平均の化学結合力が弱い
ため、化学結合の切断が起こりやすく、レーザ加工しきい値を低下させることが
可能である。

【0018】

また、上記の単結合強度の平均値と当該ガラスの吸収係数とを同じ単位で表し
たとき、単結合強度の平均値を当該ガラスの吸収係数で除した値が 0.13 以下
であることが望ましい。このような条件を満たすガラスは、化学結合が切断しや
すく、かつレーザ光エネルギーを吸収しやすいので、レーザ加工が容易である。

【0019】

本発明におけるレーザ加工用ガラスは、そのガラス組成が SiO_2 、 TiO_2 、
アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物からなり、かつガラス網目構造形成単
位である SiO_4 ユニット 1 個あたりの $Si-O-Ti$ 結合数が 0.4 以上であ
ることが望ましい。

TiO_2 を含むガラスはレーザ加工しきい値が低く、上記の条件を満たす構造
のガラスが最も好ましい。

【0020】

本発明におけるレーザ加工用ガラスは、そのガラス組成が SiO_2 、 TiO_2 、
アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物からなり、ガラス中に含まれる O、S
i および Ti のモル分率をそれぞれ M_O 、 M_{Si} 、 M_{Ti} とし、Ti を含まない場合
のガラス構造における架橋酸素数と非架橋酸素数をそれぞれ N_{BO}^I および N_{NBO}^I
とし、 α をガラスの吸収係数 (単位: cm^{-1}) とするとき、

$$N_{BO}^I / \alpha \leq 1.1 \times 10^{-6} \text{ cm (ただし、} M_{Si} N_{NBO}^I - 2 M_{Ti} > 0 \text{ のとき)}$$

$N_{BO} / \alpha \leq 1.1 \times 10^{-6} \text{ cm (ただし、} M_{Si} N_{NBO}^I - 2 M_{Ti} \leq 0 \text{ のとき)}$
であることが望ましい。ただし、 N_{BO} は、Ti 導入後もなお 2 個の Si を架橋し

ている SiO_4 ユニット 1 個あたりの酸素の数である。

【0021】

また、ガラスの組成が次の条件を満たすことが好ましい。

$$40 \leq (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3) \leq 70 \text{ モル\%}$$

$$5 \leq (\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \leq 45 \text{ モル\%、ただし、TiO}_2 \geq 1 \text{ モル\%}$$

$$5 \leq (\text{アルカリ金属酸化物の和} + \text{アルカリ土類金属酸化物の和}) \leq 40 \text{ モル\%}$$

この組成範囲では、レーザ加工に適したガラスが得られる。

【0022】

また、熱膨張係数を低くするには、ガラスの組成が次の条件を満たすことが好ましい。

$$45 \leq \text{SiO}_2 \leq 60 \text{ モル\%}$$

$$10 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20 \text{ モル\%}$$

$$1 \leq \text{TiO}_2 \leq 20 \text{ モル\%}$$

$$10 \leq \text{MgO} \leq 25 \text{ モル\%}$$

この組成範囲では、レーザ加工に適し、かつ、 50°C から 350°C の範囲における線熱膨張係数が $60 \times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$ 程度以下という熱膨張係数の低いガラスが得られる。

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明の目的であるレーザ加工しやすいガラス、すなわちレーザアブレーションが低いエネルギーで発生するガラスの条件として、発明者らは先ず、レーザを照射した際に、化学結合の切断が起こりやすいということに着目した。

【0024】

化学結合の切断が起こりやすいガラスでは、ガラス構成イオン間の平均の化学結合力が弱いと考えられる。平均化学結合力を反映すると考えられる陽イオン場強度の平均値 f_m は、次のように定義される。

$$f_m = (\sum x_i C_i Z_i / (r_i + r_0)^2) / \sum x_i C_i$$

ここに、 x_i はガラス中に含まれる陽イオン i を含有する酸化物のモル分率、 C_i

はそれぞれの酸化物の組成式あたりに含まれる陽イオン i の数、 Z_i は陽イオン i の価数、 r_i 、 r_0 はそれぞれ、陽イオン i および酸化物イオンのイオン半径をオングストローム単位で表したときの数値であり、 Σ は組成中の全ての i についての総和を求めることを意味する。なお、イオン半径に対応する数値 r_i 、 r_0 としては、Shannon と Prewitt が実測に基づいて整理した値に Shannon が改良を加えて得た値 (R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32 (1976) 751) を使用することとする。

【0025】

ただし、組成がアルカリ金属イオン、もしくはアルカリ土類金属イオンを含む場合には、 f_m を計算する際、組成中の全ての陽イオン i を用いるのではなく、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンを i に含めずに計算する必要がある。ここに、アルカリ金属イオンとは、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、および Cs のイオン、アルカリ土類金属イオンとは、 Mg 、 Ca 、 Sr 、および Ba のイオンである。 i にこれらを含めて計算した値 f_m' とレーザ加工しきい値との間に相関は見られない。これは、アルカリ金属イオン、あるいはアルカリ土類金属イオンと酸化物イオンとの間の化学結合力が極めて弱く、レーザ照射による同結合の切断がレーザ加工性の程度を決定する主要因とはならないためと考えられる。

【0026】

上記は、 f_m の計算上、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンの寄与を除外する必要性について言及したものであって、レーザ加工用ガラスを通常の熔融法にて作製するにあたり、高温での融液の粘性を下げるなどの理由のため、組成中にアルカリ金属酸化物、あるいはアルカリ土類金属酸化物、もしくはこれらの複数種を含ませることについて何らの制限を加えるものではない。ここに、アルカリ金属酸化物とは、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、および Cs_2O であり、アルカリ土類金属酸化物とは、 MgO 、 CaO 、 SrO 、および BaO である。

【0027】

発明者らは第二に、酸化物ガラスでは酸化物が分解しやすいことが、低いレーザ光エネルギーによりアブレーションが生じることに対応すると考えた。そこで

次式で定義される単結合強度の平均値 F_m が小さいことが必要である。

$$F_m = \sum x_j C_j E_{dj} / \sum x_j C_j N_j$$

ここに、 x_j はガラス中に含まれる酸化物 j のモル分率、 C_j はそれぞれの酸化物 j の組成式あたりに含まれる陽イオンの数、 E_{dj} は陽イオンの数を 1 として酸化物 j を表したときの酸化物 j の解離エネルギー、 N_j は酸化物 j における陽イオンの酸化物イオン配位数であり、 \sum は組成中の全ての j についての総和を求めることを意味する。ここに、 E_{di} および N_i の値は、例えば、参考文献: K. H. Sun, J. Amer. Ceram. Soc., 30 (1947) 277、あるいは、A. Makishima and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids, 12 (1973) 35 に記載の値を用いることとする。

【0028】

レーザ加工用ガラスの組成がアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物を含むものであってもよいが、 F_m の値を計算する過程においては、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物を j として含めないこととする。 j にこれらを含めて計算した値 F_m' とレーザ加工しきい値との間に相関は見られない。これは、アルカリ金属イオン、あるいはアルカリ土類金属イオンと酸化物イオンとの間の化学結合力が極めて弱く、レーザ照射による同結合の切断がレーザ加工性の程度を決定する主要因とはならないためと考えられる。

【0029】

第三に、いかに結合が切れやすいガラスであっても、レーザ光が有効に吸収されなければアブレーションは生じない。そこで上記において定義された F_m の値をガラスの吸収係数 α で除した値をパラメータとして採用した。この値はレーザ加工しきい値と良い相関を持つ。ただし、 F_m / α は、 F_m と α の単位をともに cm^{-1} として F_m / α の計算を行った場合の組成条件を表している。

【0030】

また、この組成条件において用いられる α は、次の (1) 式によって定義された吸収係数とする。

$$\Delta h = \alpha^{-1} \times \ln (F / F_{th}) \quad (1)$$

ここに、 Δh はアブレーション加工速度であり、レーザパルス 1 ショットあたり

の加工深さ（単位は cm ）に相当する。 F はレーザフルエンスであり、単位面積あたりのレーザパワーを表す。 F_{th} はレーザ加工しきい値であり、アブレーションを起こすことのできる最小のレーザフルエンスに相当する。

【0031】

次に、具体的なガラス組成について説明する。一般的なガラス組成において、 SiO_2 と B_2O_3 はガラス網目形成酸化物であり、ガラスの網目構造を形成する。また、アルカリ酸化物およびアルカリ土類酸化物はガラス網目修飾酸化物であり、組成中に含ませるとガラス網目構造の一部を切断する働きがあり、ガラス融液の粘性を下げるなどの効果が得られる。 TiO_2 および Al_2O_3 は中間酸化物と呼ばれ、ガラス網目形成酸化物、ガラス網目修飾酸化物の中間的性質を持つ。

【0032】

一方、本発明者らは、 TiO_2 量を増加させるとレーザ加工しきい値を低められることを見出した。したがって、本発明において、 TiO_2 はレーザ加工しきい値を下げるために必要な成分であると考える。

本発明者らは、 TiO_2 を含有することがレーザ加工しきい値を低下させることを定量化するため、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数 N と名付ける定数を導入する。ガラスの組成が SiO_2 、 TiO_2 、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物からなる場合、後述するように、この $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数 N とレーザ加工しきい値との間には相関があり、 N が大きいほどレーザ加工しきい値が下がることが見出されている。

【0033】

ガラス網目構造形成単位である SiO_4 ユニット 1 個あたりの $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数 N は次のように定義する。まずガラス中に含まれる O 、 Si および Ti のモル分率をそれぞれ M_{O} 、 M_{Si} 、 M_{Ti} とし、 N_{BO}^{I} と N_{NB}^{I} をそれぞれ、 Ti のないガラス構造を仮定した際の架橋酸素数および非架橋酸素数とする。ただし、架橋酸素数とは、 SiO_4 ユニット 1 個あたり構造上 2 個の Si を架橋している酸素の数を意味する。

【0034】

上記のガラスの構造においては架橋酸素数 N_{BO}^{I} および非架橋酸素数 N_{NB}^{I} は

それぞれ、

$$N_{BO}^I = 8 - 2 M_0 / M_{Si}$$

$$N_{NBO}^I = 4 - N_{BO}^I$$

と表される。このとき、ガラスの組成が、

$$M_{Si} N_{NBO}^I - 2 M_{Ti} > 0$$

を満たすならば、定数 N_{NBO} を、

$$N_{NBO} = (M_{Si} N_{NBO}^I - 2 M_{Ti}) / M_{Si}$$

と定義する。すなわち、定数 N_{NBO} は、Ti 導入後もなお 2 個の Si を架橋していない SiO_4 ユニット 1 個あたりの酸素の数である。このとき、Si-O-Ti 結合数 N を

$$N = N_{NBO}^I - N_{NBO}$$

で定義する。

【0035】

一方、ガラスの組成が、

$$M_{Si} N_{NBO}^I - 2 M_{Ti} \leq 0$$

を満たすとき、定数 N_{Ti} および定数 N_{BO} を、それぞれ、

$$N_{Ti} = (2 M_{Ti} - M_{Si} N_{NBO}^I) / 2$$

$$N_{BO} = (M_{Si} N_{BO}^I - N_{Ti}) / M_{Si}$$

と定義する。ここに、 N_{BO} は、Ti 導入後もなお 2 個の Si を架橋している SiO_4 ユニット 1 個あたりの酸素の数である。このとき N は、

$$N = 4 - N_{BO}$$

と計算される。したがって、 N は $0 \leq N \leq 4$ となる。

【0036】

本発明のもう一つの目的であるレーザ加工しやすく、かつ、熱膨張係数の低いガラスの条件として、発明者らはガラスの組成についてさらに検討を行った。その結果、チタンを含み、かつアルカリ金属イオンを含まない組成系のガラスにおいて、レーザ加工が容易であると共に、熱膨張係数の低いガラスを見出すに至った。

【0037】

以下、本発明を具体化した実施の形態について詳細に説明する。

[第1実施形態]

熔融法によりガラス試料を作製した。表1に作製した16種類のガラス試料の組成を示す。全ての試料は、 SiO_2 、 TiO_2 、および Na_2O からなる3成分系ガラスである。 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 間の結合状態とレーザ加工しきい値の関係を明確にするため、最も簡単な系における実施例を示すが、本実施形態は以下の実施例に限定されるものではない。

【0038】

【表1】

実施例	組成成分(モル%)			α ($\lambda: 266\text{nm}$) (10^4 cm^{-1})	Flh ($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Δh ($\mu\text{m}/\text{shot}$)
	SiO_2	TiO_2	Na_2O			
1	24.75	45	30.25	32.7	209	0.106
2	35	30	35	27.4	287	0.123
3	30	40	30	29.3	296	0.117
4	27.5	45	27.5	30.2	283	0.112
5	57	5	38	26.7	461	0.103
6	54	10	36	22.7	457	0.130
7	48	20	32	25.4	322	0.125
8	42	30	28	26.6	367	0.117
9	63.3	5	31.7	26.8	390	0.107
10	60	10	30	21.5	474	0.138
11	53.3	20	26.7	27.5	259	0.125
12	46.7	30	23.3	27.3	307	0.123
13	66.5	5	28.5	26.0	457	0.108
14	63	10	27	22.9	456	0.130
15	56	20	24	25.5	298	0.139
16	49	30	21	28.4	252	0.127

【0039】

[試料の作製]

表1に示す実施例1～16の組成に従って、作製するガラスが200gとなるように原材料の調合を行った。これを白金製のるつぼに移した後、 1250°C ～ 1550°C に昇温した熔融炉内に投入し、融液の攪拌を適宜行いながら5～6時間保持した。この後、融液を鉄板上の型内に流し出し、これを直ちに約 500°C に昇温した徐冷炉に投入し、30分～1時間所定の温度に保持した後、16時間かけて室温まで徐冷した。このようにして得られたガラスブロックを一般的な方法にて切断、研磨し、両表面が平滑なガラス板をレーザ加工試験用のガラス試料とした。

【0040】

[レーザ照射実験]

本実施例では、試料へのレーザー照射は図1に示す光学系を用いて行った。照射レーザー光1として、Nd:YAGレーザーの第4高調波（波長：266nm）を用いた。レーザー光源2から繰り返し周波数20Hz、パルス幅5～8nsのレーザー光を供給した。

【0041】

試料12へのレーザー光未照射時にはミラー3を光路内に挿入し、レーザー光1を反射させてダンパー4により吸収させた。一方向の偏光のみを通すグラインレーザープリズム5は、第4高調波とは異なる偏光方向を持つ第2高調波（532nm）を除去するために挿入している。レーザー光強度を調節するためのアッテネータ6を通過したレーザー光1の強度をパワーメータ7により測定した。

【0042】

試料12に対してレーザー光1を照射する際は、パワーメータ7は光路より除く必要がある。遠隔操作可能なレーザービームシャッター8は、試料12へのレーザー照射開始時に開、照射終了時に閉とする。シャッター8が開のときにこれを通過したレーザー光1は、焦点距離10cmのレンズ9で集光され、XYZステージ10に連結された試料ホルダ11に固定された試料12の表面に対して、垂直方向に照射された。

【0043】

〔レーザー加工しきい値およびレーザー加工速度の算出〕

レーザーフルエンスを加工しきい値 F_{th} 以上に設定し、図1に示すXYZステージ10を光軸に垂直な平面内において一定速度で直線的に移動させながら試料12にレーザー光を照射させることにより、試料表面に溝が形成される。レーザー繰り返し周波数、ステージ移動速度、およびレーザースポット径は既知であるから、これらの値より、溝の任意の箇所あたりのレーザーショット数を算出することができる。

【0044】

ここに、レーザー繰り返し周波数およびレーザースポット径は、レーザーパワー等その他実験諸条件に拘わらず、本実施例でのレーザー加工実験を通じて一定である。このため、ステージ移動速度の異なる条件下でレーザー照射実験を繰り返すことに

より、一箇所あたりレーザショット数の異なる溝を試料表面に形成することができる。

【0045】

所定のレーザフルエンス条件の下、ステージ移動速度を様々に変化させた上記溝加工実験を行えば、加工深さ（溝深さ）のレーザショット数依存性を知ることができる。ここに、通常、加工深さはレーザショット数にほぼ比例するため、この傾きから、1ショットあたりの加工深さ、すなわち加工速度 Δh が求められる。なお、本実施例では、1本の溝に対して数十箇所の断面形状を三次元形状測定器により測定し、それらの平均を加工深さとした。

【0046】

上記方法により、様々なレーザフルエンス条件において Δh が求められれば、 Δh のレーザフルエンス依存性を知ることができる。同依存性は理論上、前記（1）式に従うことが知られているので、本実施例では、測定結果に対して（1）式を適用し、最小2乗法によるフィッティングを行って、物質固有の吸収係数 α および未知数であるレーザ加工しきい値 F_{th} を算出した。

【0047】

〔評価結果〕

前記（1）式より求めた各試料の吸収係数 α 、レーザ加工しきい値 F_{th} 、および加工速度 Δh （レーザパワー0.8mJのレーザ照射時）を表1の各ガラス試料に対応して示す。各試料のレーザ加工しきい値 F_{th} を比較すると、組成により倍程度の差が見られることが分かる。ただし、一般的な窓ガラス等に用いられるソーダライムガラスは、全ての本実施例試料よりもはるかに高い F_{th} 値を持つ。

【0048】

表2に、各ガラス試料における陽イオン場強度の平均値 f_m 、単結合強度の平均値 F_m 、 F_m を吸収係数 α で除した値 F_m/α 、Si-O-Ti結合数 N 、TiO₂/SiO₂比、架橋酸素数を吸収係数で除した値 N_{BO}^I/α （あるいは N_{BO}/α ）の値を示す。さらに、図2～図7、図9および図10には、レーザ加工しきい値、あるいはレーザ加工速度のこれら各特性値に対する依存性を図示する。

【0049】

【表 2】

実施例	E_m	F_m		F_m/α	N	TiO ₂ /SiO ₂	N_{po}/α または N_{po}/α (10^{-8} cm)
		(kJ·mol ⁻¹)	(kcal·mol ⁻¹)				
1	1.154	341	81.5	0.087	3.040	1.818	2.94
2	1.230	355	87.2	0.111	1.714	0.857	7.31
3	1.188	350	83.7	0.100	2.333	1.333	5.70
4	1.185	344	82.2	0.095	2.836	1.636	4.52
5	1.414	427	102.1	0.134	0.175	0.008	9.97
6	1.379	413	98.7	0.152	0.370	0.185	11.75
7	1.316	390	93.1	0.128	0.833	0.417	10.51
8	1.259	371	88.7	0.117	1.381	0.714	8.84
9	1.418	428	102.5	0.134	0.158	0.079	11.19
10	1.396	415	99.3	0.162	0.333	0.167	13.97
11	1.326	393	93.9	0.119	0.750	0.375	10.80
12	1.271	375	89.8	0.115	1.142	0.842	10.45
13	1.419	429	102.6	0.138	0.150	0.075	12.09
14	1.388	417	99.6	0.152	0.317	0.159	13.74
15	1.330	395	94.3	0.129	0.714	0.357	12.33
16	1.276	377	90.0	0.111	1.041	0.612	10.41

【0050】

図2は、レーザ加工しきい値 F_{th} の陽イオン場強度の平均値 f_m に対する依存性を示す。 f_m の減少に伴い F_{th} が低下し、 $f_m \leq 1.35$ であれば、本実施例試料の場合、約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の F_{th} 値が得られることが分かる。なお、本実施例試料では、 F_{th} 値が約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下になるとガラスのレーザ加工が容易に行えるので、約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ をレーザ加工の容易性を判断する目安とした。

【0051】

なお、図3は、組成中の Na^+ イオンの寄与も含めて計算した全陽イオン場強度の平均値 f_m' に対してレーザ加工しきい値 F_{th} をプロットしたグラフである。 f_m' と F_{th} との間には明確な相関が見られないことから、結合強度の弱い $\text{Na}-\text{O}$ 結合の切断がレーザ加工しきい値の大小に影響しないことが分かる。したがって、本実施例の場合、 Na^+ イオンが作る局所場の寄与を除いて陽イオン場強度の平均値を求める必要であることが分かった。

【0052】

図4に、レーザ加工しきい値 F_{th} の単結合強度の平均値 F_m に対する依存性を示す。 F_m の減少に伴い F_{th} が低下し、 $F_m \leq 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($F_m \leq 95 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) であれば、本実施例試料の場合、約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の F_{th} 値が得られることが分かる。

【0053】

一方、図5は、 $\text{Na}-\text{O}$ 結合の寄与も含めて計算した全単結合強度の平均値 F

m' に対してレーザ加工しきい値 F_{th} をプロットしたグラフである。 $F_{m'}$ と F_{th} との間には明確な相関が見られないことから、結合強度の弱い $Na-O$ 結合の切断が加工しきい値の大小に影響しないことが分かる。したがって、本実施例の場合、 $Na-O$ 結合の寄与を除いて単結合強度の平均値を求める必要であることが分かった。

【0054】

図6に、単結合強度の平均値 F_m を吸収係数 α で除した値 F_m/α とレーザ加工しきい値 F_{th} との相関を示す。 F_m/α の減少に伴い F_{th} が低下し、 $F_m/\alpha \leq 0.13$ であれば、本実施例試料の場合、約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の F_{th} 値が得られることが分かる。

【0055】

図7に、ガラス網目構造を形成する SiO_4 ユニット1個あたりの $Si-O-Ti$ 結合数 N とレーザ加工しきい値 F_{th} との相関（黒丸）を示す。合わせて、 N とレーザ加工速度 Δh との相関（白丸）も示す。 N の増加に伴い F_{th} が低下し、 $N \geq 0.4$ であれば、本実施例試料の場合、約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の F_{th} 値が得られることが分かる。

【0056】

しかしながら、 N が1.3を超えると N の増加に伴う F_{th} の減少傾向は徐々に緩やかとなる。 $0 \leq N \leq 4$ であるから、本実施例の組成系ガラスでは、組成調整により得られる最小の F_{th} は、約 $200 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ と予測される。一方、 Δh の N 依存性には極大が見られ、 N が過大な領域では Δh が遅くなりレーザ加工しにくくなることが読み取れる。以上から、低い F_{th} と速い Δh とを両立させ得る N の範囲は、 $0.4 \leq N \leq 1.3$ と結論することができる。

【0057】

図8は、 $Si-O-Ti$ 結合数 N の TiO_2/SiO_2 比による依存性を示したグラフである。図より明らかなように、 N は TiO_2/SiO_2 比にほぼ比例するため、レーザ加工しきい値 F_{th} および加工速度 Δh の TiO_2/SiO_2 比依存性は、それらの N 依存性と同様の傾向を示すことが予想できる。

【0058】

そこで、図 9 に、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比とレーザ加工しきい値 F_{th} との相関（黒丸）およびレーザ加工速度 Δh との相関（白丸）を示す。低い F_{th} と速い Δh とを両立させ得る望ましい $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比の範囲は、 $0.2 \leq \text{TiO}_2/\text{SiO}_2 \leq 0.7$ と結論することができる。

【0059】

図 10 に、架橋酸素数 N_{BO}^I ($M_{Si}N_{NBO}^I - 2M_{Ti} > 0$ のとき) あるいは N_{BO} ($M_{Si}N_{NBO}^I - 2M_{Ti} \leq 0$ のとき) を吸収係数 α で除した値 N_{BO}^I/α 、 N_{BO}/α とレーザ加工しきい値 F_{th} との相関を示す。 N_{BO}^I/α あるいは N_{BO}/α の減少に伴い F_{th} が低下し、 N_{BO}^I/α あるいは N_{BO}/α が $11 \times 10^{-6} \text{ cm}$ 以下であれば、本実施例試料の場合、約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の F_{th} 値が得られることが分かる。

【0060】

上記実施例より、レーザ加工用ガラスの組成は次の条件を満たすことが望ましい。

TiO_2 を $10 \leq \text{TiO}_2 \leq 45$ モル% の範囲で含有させるとレーザ加工しきい値を低められることが分かる。10 モル% 未満では加工しきい値を低減させる効果が少なく、45 モル% を超えると、熔融法（融液の放冷）によってバルク状のガラスを得ることは困難であった。また、30 モル% 程度を超えて含有させても加工しきい値はそれほど低下せず飽和傾向となり、一方、加工速度は低下する傾向が見られた。したがって、 TiO_2 を $10 \leq \text{TiO}_2 \leq 30$ モル% の範囲内で含有させることがより好ましいと言える。

【0061】

また、 SiO_2 は $20 \leq \text{SiO}_2 \leq 70$ モル% の範囲が望ましい。ガラスの網目を形成するために、最低 20 モル% が必要であり、70 モル% を越えると熔融が困難になる。 Na_2O については $20 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 40$ モル% が望ましい。

【0062】

上記実施例では、 SiO_2 、 TiO_2 、および Na_2O からなる 3 成分系ガラスを扱ったが、これはこの 3 成分以外の成分を含む系のガラスにも拡張できる。

B_2O_3 は SiO_2 と同様に、ガラスの網目構造を形成する網目形成酸化物であ

る。また、ガラス溶融の際の溶剤としての作用もある。また、 Na_2O 以外のアルカリ酸化物である Li_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O およびアルカリ土類酸化物 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO はガラス網目修飾酸化物であり、組成中に含ませるとガラス網目構造の一部を切断する働きがあり、ガラス融液の粘性を下げるなどの効果が得られる。

【0063】

TiO_2 同様に Al_2O_3 は、ガラス網目形成酸化物、ガラス網目修飾酸化物の中間的性質を持つ中間酸化物である。組成中に Al_2O_3 を適量含ませると、ガラスの耐水性、耐薬品性が向上するなどの効果が得られる。

【0064】

これらの成分を含める場合に望ましい組成範囲は次のようになる。

$$40 \leq (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3) \leq 70 \text{ モル\%}$$

$$5 \leq (\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \leq 30 \text{ モル\%、ただし、TiO}_2 \geq 1 \text{ モル\% 以上}$$

$$5 \leq (\text{アルカリ金属酸化物の和} + \text{アルカリ土類金属酸化物の和}) \leq 40 \text{ モル\%}$$

ただし、

$$\text{アルカリ金属酸化物の和} = \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$$

$$\text{アルカリ土類金属酸化物の和} = \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$$

とする。

【0065】

さらに、溶融法によってガラスを作製する場合は、 $\text{TiO}_2 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) \geq 0.5$ の条件を満足するように組成を調整することがガラス形成を容易にするためには好ましい。

また、低い加工しきい値と速い加工速度とを両立させるためには、 $0.2 \leq \text{TiO}_2 / (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3) \leq 0.7$ の範囲内で TiO_2 を導入することが望ましい。

【0066】

なお、上記組成条件を満足するガラスを溶融法にて作製するにあたり、清澄剤

として知られる Sb_2O_3 等を若干量加えてもよい。また、上記組成のガラスは熔融法以外の方法、例えば、気相法等によって作製してもよい。

【0067】

〔第2実施形態〕

本実施形態では、レーザ加工が容易であると共に、熱膨張係数の低いレーザ加工用ガラスについて説明する。

本実施形態においてもガラス試料は熔融法により作製した。第1実施形態との差異は、ガラス試料作製時の熔融炉の温度を 1620°C としたことである。その他の作製条件やレーザ照射条件は第1実施形態と同様である。

【0068】

表3に、例として、熔融法により作製した4種類のガラス試料の組成を示す（実施例17～20）。各試料のガラス転移点 T_g 、 $50\sim350^\circ\text{C}$ における線熱膨張係数 β 、および（1）式より求めたレーザ加工しきい値 F_{th} を表3に合わせて示す。全ての試料は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、および MgO からなる4成分系ガラスである。ガラス組成と熱膨張係数との関係を明確にするため、最も簡単な系のガラスにおける実施例を示すが、本実施形態は以下の実施例に限定されるものではない。

【0069】

【表3】

実施例	組成成分(モル%)				T_g ($^\circ\text{C}$)	β ($10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$)	F_{th} ($\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	MgO			
17	55	20	10	15	769	36	500
18	50	20	15	15	740	39	390
19	45	20	15	20	735	44	400
20	45	15	15	25	730	51	430

【0070】

先ず、 TiO_2 の組成範囲について検討する。 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 および MgO の4成分からなるガラス組成では、 TiO_2 量が20モル%を超えるとガラスを得ることは極めて困難となる。また、 TiO_2 が1モル%未満ではレーザ加工性を向上させる効果が小さく、十分低い F_{th} 値を得ることはできない。したがって、 $1\leq\text{TiO}_2\leq20$ モル%の範囲で TiO_2 を含有させる必要がある

。この範囲内でも TiO_2 量が増加するにつれて徐々にガラスを得にくくなるため、 TiO_2 量としては 10 モル% から 15 モル% の範囲がより好ましい。なお、本実施例ではレーザ加工しきい値 F_{th} はいずれも $500 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下であり、一般的な窓ガラス等に用いられるソーダライムガラスよりも、はるかに低い値が得られている。

【0071】

次に、ガラス網目修飾酸化物である MgO は、ガラス網目修飾酸化物の中でも最も熱膨張係数を増加させない成分として知られている。しかし、表 3 より明らかなように、 MgO 量を多く含めると熱膨張係数 β が増大してしまうと言える。 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 および MgO の 4 成分からなるガラス組成において、熱膨張係数 β を $60 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 程度以下とするためには、 MgO は 25 モル% 以下とする必要がある。さらに、 MgO 量が 10 モル% 未満、あるいは 25 モル% を超えるとガラスを得ることは困難となる。したがって、 MgO 量は、 $10 \leq MgO \leq 25$ モル% の範囲とする必要がある。

【0072】

また、表 3 より、ガラス網目形成酸化物 SiO_2 量が少なれば熱膨張係数が増大すると言える。熱膨張係数 β を $60 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 程度以下とするためには、 SiO_2 量を 45 モル% 以上とする必要がある。また、 SiO_2 量が 60 モル% を超えた場合、 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , および MgO の 4 成分からなる組成において、ガラスを得ることは困難となる。したがって、 SiO_2 量は、 $45 \leq SiO_2 \leq 60$ モル% の範囲とする必要がある。

【0073】

最後に、 SiO_2 , TiO_2 , および MgO 量に関して定められた組成範囲の残りは Al_2O_3 となるが、 Al_2O_3 量が 10 モル% 未満、あるいは 20 モル% を超えるとガラスを得ることは極めて困難となる。したがって、 Al_2O_3 量に関しては、 $10 \leq Al_2O_3 \leq 20$ モル% の範囲を満足させる必要がある。 Al_2O_3 は、 TiO_2 同様中間酸化物であり、組成中に Al_2O_3 を適当量含めると、ガラスの耐水性、耐薬品性が向上するなどの効果が得られる。

【0074】

なお、上記組成条件を満足するガラスを熔融法にて作製するにあたり、清澄剤として知られる Sb_2O_3 等を若干量加えてもよい。また、酸化剤として少量の CeO_2 などを加えてもよい。例えば、 CeO_2 を適当量、典型的には 1～2 モル% 程度をバッチに加えると、ガラス中の Ti^{3+} を減らすことができ、レーザ加工しきい値および加工速度を大きく変化させることなく、 $500\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ 付近の光透過率を向上させることができる。さらに、上記組成のガラスは熔融法以外の方法、例えば、気相法等によって作製してもよい。

【0075】

なお、第1実施形態および第2実施形態ではガラス板でレーザ加工を行ったが、本発明のレーザ加工用ガラスは形状に拘わらず良好なレーザ加工性を有しているので、ガラスの形状は板状に限定されない。例えば、ガラスの形状を、棒状、ガラスフレーク、ガラス繊維、ガラス布に代えてもよい。

【0076】

【発明の効果】

本発明により、ガラス表面近傍のみならず、ガラス内部に至るレーザ加工をも実施することが可能なレーザ加工用ガラスが提供できる。これらは低いレーザ加工しきい値を有するため、レーザ加工に要するレーザエネルギー投入量を小さくすることができる。また、ガラス内部に至るレーザ加工が容易であると共に、熱膨張係数の低いレーザ加工用ガラスが提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 レーザ加工しきい値測定用光学系を示す模式図である。

【図2】 陽イオン場強度の平均値に対するレーザ加工しきい値の変化を示す図である。

【図3】 全陽イオン場強度の平均値に対するレーザ加工しきい値の変化を示す図である。

【図4】 単結合強度の平均値に対するレーザ加工しきい値の変化を示す図である。

【図5】 全単結合強度の平均値に対するレーザ加工しきい値の変化を示す図である。

【図6】単結合強度の平均値を吸収係数で除した値に対するレーザ加工しきい値の変化を示す図である。

【図7】 SiO_4 ユニット1個あたりの $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数に対するレーザ加工しきい値およびレーザ加工速度の変化を示す図である。

【図8】 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数の $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比依存性を示すグラフ。

【図9】 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比に対するレーザ加工しきい値およびレーザ加工速度の変化を示す図である。

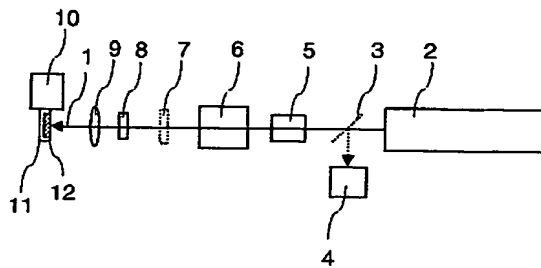
【図10】架橋酸素数を吸収係数で除した値に対するレーザ加工しきい値の変化を示す図である。

【符号の説明】

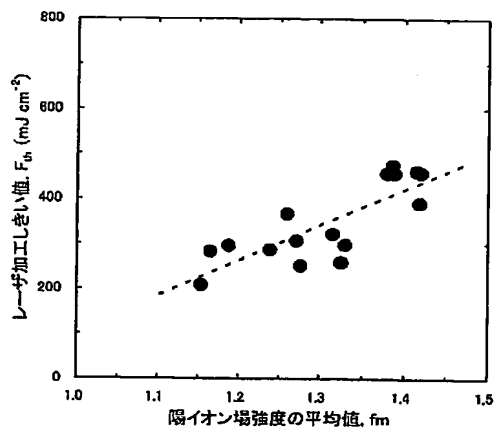
- 1 レーザ光
- 2 レーザ光源
- 3 ミラー
- 4 ダンパー
- 5 グランレーザプリズム
- 6 アッテネータ
- 7 パワーメータ
- 8 シャッタ
- 9 レンズ
- 10 XYZステージ
- 11 試料ホルダ
- 12 試料

【書類名】 図面

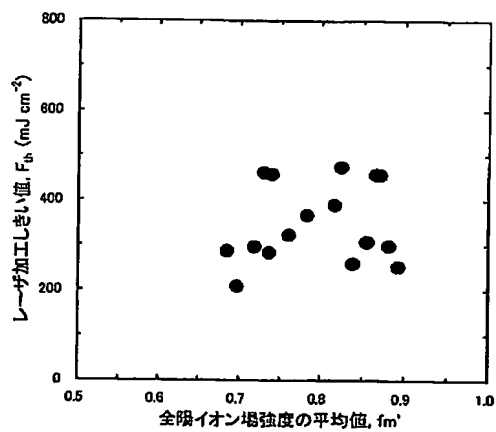
【図 1】



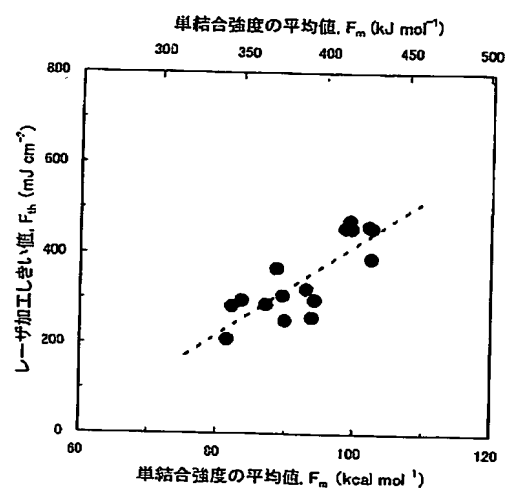
【図 2】



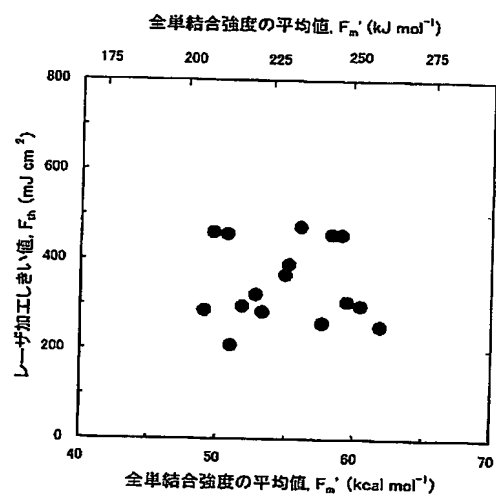
【図 3】



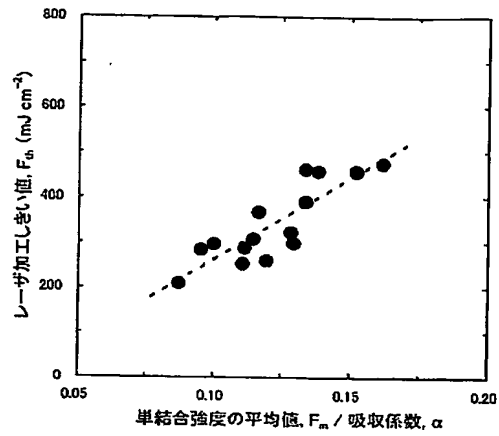
【図 4】



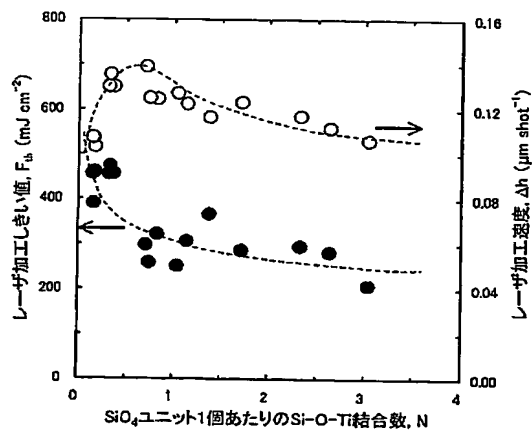
【図 5】



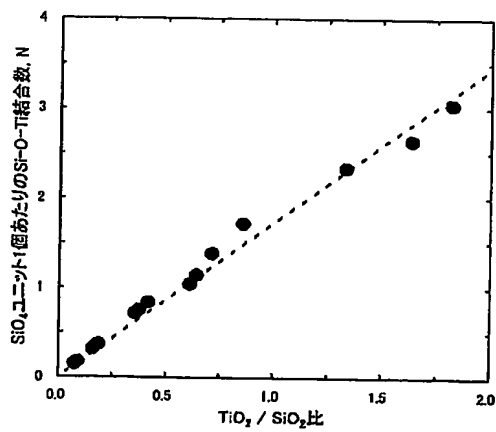
【図 6】



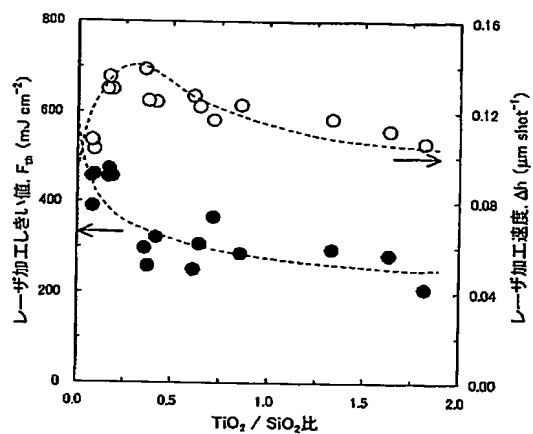
【図 7】



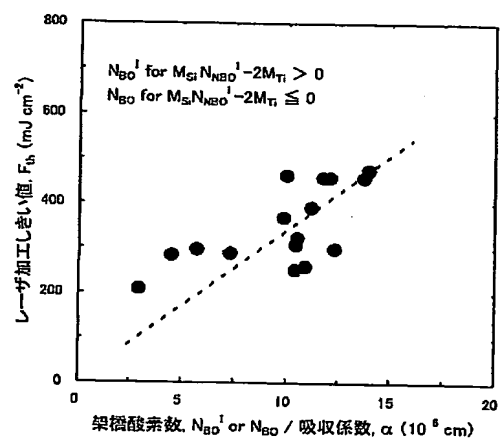
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 レーザ光の吸収によって誘起されるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザ加工において、ガラス表面近傍のみならず、ガラス内部に至るレーザ加工をも実施することが可能なレーザ加工用ガラスを提供する。

【解決手段】 次に記す各々の組成的特徴を有するガラスが、材料内部に至るレーザ加工をも可能とするレーザ加工用ガラスとして適する。(1) 陽イオン場の強さの平均値が1.35以下であること、(2) 単結合強度の平均値が400 kJ・mol⁻¹以下であること、(3) 単結合強度の平均値を吸収係数で除した値が0.13以下であること、(4) $40 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 70$ モル%、 $5 \leq \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 45$ モル% (ただし $\text{TiO}_2 \geq 1$ モル%)、 $5 \leq$ アルカリ金属酸化物の和 + アルカリ土類金属酸化物の和 ≤ 40 モル% の組成条件を満たすこと。

【選択図】 図6

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-099684
受付番号	50300553006
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 4月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月 2日
-------	-------------

次頁無

願 2 0 0 3 - 0 9 9 6 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 0 0 8]

1. 変更新月日

2 0 0 0 年 1 2 月 1 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号

氏 名

日本板硝子株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.